Studien

über

Halogencumalinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

William Hobson Mills

aus Spalding, England.

ACAD.
HD.BAT.
IBL.

Tübingen.

Verlag von Franz Pietzcker.

1901.

Von der Fakultät angenommen am 3. August 1901.

Druck von Otto Riecker's Buchdruckerei in Tübingen.

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0008

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, der mich bei der Ausführung meiner Arbeit in liebenswürdigster Weise unterstützte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil.

I. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromcumalinsäureester 9
Theoretische Besprechung der Reaktion 10
Experimenteller Beweis der Konstitution 16
Eigenschaften 18
Allgemeines über die Verwandlung der Cumalin- in Pyridinderivate 22

II. Ueber die Chlorcumalinsäure und ihre Ueberführung in Derivate des Pyridins 27

Experimenteller Teil.

1 Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester 35
Benzyliden-1-amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester . 37
Einwirkung von salpetriger Säure auf den N-Aminobrompyridoncarbonsäuremethylester 38
1 Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure 40
Benzyliden-1-amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure 41
3 3' Dibrom-11'-dipyridonyl-5 . 5'-dicarbonsäuremethylester . . . 42
Chlorcumalinsäure 44
Chlorcumalinsäuremethylester 45
2 Oxy-3-chlorpyridin-5-carbonsäuremethylester 47
2 Oxy-3-chlorpyridin-5-carbonsäure 49
2 3 Dichlorpyridin-5-carbonsäure 50
3 Chlorpyridin-5-carbonsäure 52
3 Chlorpyridin 53

Studien über Halogencumalinsäuren.

In den folgenden Zeilen wird über eine Untersuchung berichtet, welche einige Vertreter der noch wenig bekannten halogensubstituierten Cumalinsäuren zum Gegenstand hat.

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile; der eine Teil beschäftigt sich mit dem Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf Bromcumalinsäure, der andere mit mehreren neuen Chlorderivaten der Cumalinsäure und Nikotinsäure.

Theoretischer Teil.

I. Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromcumalinsäureester.

Bekanntlich ist es eine fast allgemeine Eigenschaft der Derivate des Cumalins, dass sie bei der Einwirkung von Ammoniak mehr oder weniger leicht in Pyridonderivate übergehen.

Eine Verbindung, die zu derartigen Umwandlungen eine besondere Neigung besitzt, ist der von H. v. Pechmann dargestellte Bromcumalinsäureester, der mit auffallender Leichtigkeit mit Ammoniak unter Bildung von Hydroxybromnikotinsäureester[1]) reagiert.

[1]) Ber. **17**, 2396.

Da dieser Körper auch mit Anilin eine entsprechende Verbindung liefert, schien es möglich, dass er mit der ebenfalls amidohaltigen Substanz Hydrazin, trotzdem sein chemisches Verhalten so vielfach von dem des Ammoniaks und der eigentlichen primären Basen abweicht, auf eine ähnliche Weise reagieren würde, in welchem Falle eine interessante Verbindung von dem bisher unbekannten Typus eines am Stickstoff amidierten Pyridonringes entstehen würde.

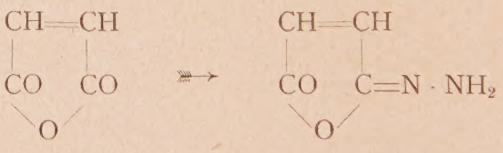
In dieser Erwartung habe ich Hydrazin auf Bromcumalinsäureester unter verschiedenen Bedingungen einwirken lassen und habe gefunden, dass in der That ein wohlcharakterisierter Körper von der Zusammensetzung $C_7H_7N_2O_3Br$ entsteht, der demgemäss durch den Ersatz von einem Sauerstoffatom des Bromcumalinsäureesters durch den Hydrazinrest gebildet wird.

Theoretische Besprechung der Reaktion.

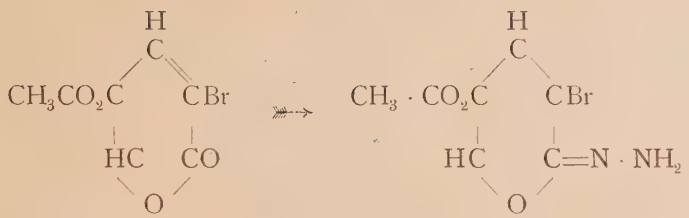
Obgleich es a priori am wahrscheinlichsten ist, dass die Einwirkung von Hydrazin auf Bromcumalinsäureester genau analog der des Ammoniaks und der primären Basen verläuft — d. h. dass in diesem Produkt das gesuchte N-aminopyridon in der That vorliegt — darf man nicht übersehen, dass es noch andere Möglichkeiten giebt, die man nicht ohne weiteres unberücksichtigt lassen kann.

Erstens ist es denkbar, dass das Hydrazinhydrat die Carbonylgruppe des Cumalinrings angreift.

Das wäre analog der unter gewissen Bedingungen stattfindenden Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Maleïnsäureanhydrid, durch welche das N-aminomaleïnimid entsteht[1]).



[1]) Curtius, J. Pr. [2] **51**, 371.



Auch hat wegen der sauren Eigenschaften der Oxymethylengruppe der aus der Cumalinsäure unter Wasseraufnahme entstehenden Oxymethylenglutaconsäure der Cumalinsäurering mehr Aehnlichkeit mit einem Säureanhydrid als mit einem Lacton. Vergl. Einwirkung von Ammoniak[1]), und von Salzsäure und Alkohol[2]).

Aber im Gegensatz zu der ungewöhnlichen Beweglichkeit des Carbonylsauerstoffs von Maleïnsäureanhydrid ist bekanntlich die Reaktionsfähigkeit desjenigen des Cumalins ausserordentlich gering.

Deshalb ist es so gut wie sicher, dass das Hydrazin den Lactonsauerstoff angreift.

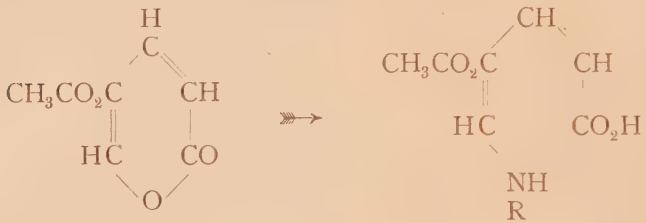
Nun ist Grund anzunehmen, dass wenn Ammoniak auf ein mit zwei Kohlenstoffatomen verbundenes Sauerstoffatom einwirkt, ein unmittelbarer Ersatz des Sauerstoffs durch die Imidogruppe niemals stattfindet, sondern, wie z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenoxyd oder Phtalsäureanhydrid die erste Wirkung des Ammoniaks ist, den Ring zu öffnen unter Bildung einer Amidohydroxyverbindung. Der scheinbar unmittelbare Ersatz, der zuweilen beobachtet wird, beruht in Wirklichkeit auf einer sekundären Ringschliessung, welche durch Wasserabspaltung zwischen jenen zwei Gruppen bewirkt wird.

Dass gerade bei der Verwandlung der Cumalinderivate in die des Pyridons der Ersatz des Lactonsauerstoffs durch

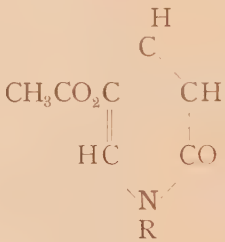
[1]) v. Pechmann, Ber. **17**.
[2]) v. Pechmann, Ann. **273**, 171.

die Imidogruppe wirklich in zwei Phasen stattfindet, lässt sich beim Cumalinsäureester[1]) besonders schön beweisen.

Das erste Produkt der Einwirkung einer primären Base auf diesen Ester ist eine im allgemeinen leicht isolierbare, substituierte Amidomethylenglutaconestersäure,



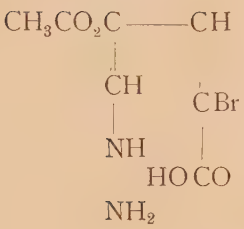
welche mit Natronlauge gekocht sich ohne Schwierigkeit zu einem Pyridonderivat kondensiert.



Obwohl beim Bromcumalinsäureester kein solches Zwischenprodukt isoliert worden ist, hat man keinen Grund anzunehmen, dass sich der Prozess auf eine andere Weise vollzieht. Auch hier wird zuerst eine offene Kette, die Amidomethylenbromglutaconestersäure entstehen, welche nicht zu fassen ist, weil sie viel leichter als die bromfreie Verbindung Ringschluss erleidet.

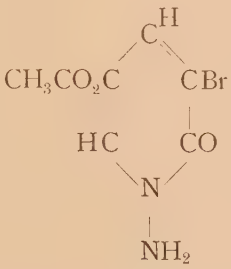
Man kann deshalb mit Sicherheit schliessen, dass auch bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromcumalinsäureester zuerst ein Additionsprodukt, Hydrazimethylenbromglutaconestersäure

[1]) v. Pechmann, Ber. **17**, 2389.

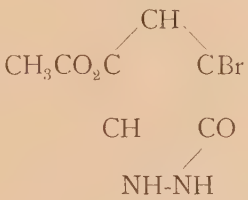


entsteht. Die Wasserabspaltung daraus kann auf zweierlei Weise stattfinden:

1. Zwischen dem Carboxyl und der Imidogruppe.
So entsteht ein N-aminopyridonderivat



2. Zwischen dem Carboxyl und der Amidogruppe.
Dies führt zu einem Siebenringe mit zwei Stickstoffatomen.



Obgleich nun Beispiele der Bildung der siebengliederigen Ringe aus offenen Ketten selten sind, verlaufen solche Reaktionen gewöhnlich ziemlich glatt und bedürfen, um sie hervorzubringen, keiner starken Reagenzien.

Es scheint daher, dass der Unterschied in der Leichtigkeit der Bildung von sechsgliederigen und von siebengliederigen

Ringen (mit Ausnahme der sechsgliederigen Ringe des Benzol-Typus, dessen ausserordentliche Beständigkeit ihnen eine Sonderstellung giebt) nicht übermässig gross ist, und dass der ausgesprochene Unterschied in der Zahl der bekannten Vertreter dieser zwei Ringklassen hauptsächlich daher kommt, dass diejenigen Körperklassen, welche am meisten geeignet sind, siebengliederige Ringe zu liefern, bisher verhältnismässig wenig untersucht worden sind.

Obgleich nun in einem Fall, in welchem sich eine Alternative zwischen der Bildung eines sechsgliederigen und eines siebengliederigen Ringes ergiebt, im allgemeinen anzunehmen ist, dass der sechsgliederige Ring entstehen wird, muss, wenn das Vorhandensein eines bestimmten Einflusses erkennbar ist, welcher die Bildung eines siebengliederigen Ringes begünstigt, die Möglichkeit der Entstehung des letzteren immer berücksichtigt werden.

In dem vorliegenden Fall scheint nun ein solcher Einfluss vorhanden zu sein.

Denn die Bildung einer Ringverbindung aus einer δ-Hydrazisäure macht den Eintritt einer Acidylgruppe in ein monosubstituiertes Hydrazin nötig. Und obgleich es oft vorkommt, dass eine Alkylgruppe in die α-Stellung eines primären Hydrazins eintritt, geht eine Acidylgruppe ausnahmslos in die β-Stellung [1]).

Man kann kaum daran zweifeln, dass die diesem Substitutionsgesetz zu Grunde liegenden Ursachen, welche den Verlauf einer bimolekularen Reaktion bestimmen, auch den Verlauf einer inneren Kondensation beeinflussen werden, und dass deshalb hier ein Bestreben vorhanden sein muss, das die Entstehung eines siebengliederigen Ringes begünstigt.

Dass das Substitutionsgesetz der primären Hydrazine in der That einen Einfluss auf die Ringschliessung einer Hydrazonsäure hat, ist einigermassen bestätigt durch die Weise, in welcher γ-Ketosäuren sich mit Hydrazinhydrat kondensieren.

[1]) u. a., Fischer, Ann. **190**, 125. Curtius, J. Pr. [2] **50**, 278.

Sie liefern nämlich ausnahmslos Pyridazinone[1]), d. h. beide Stickstoffatome treten in den Ring ein, obgleich — soweit nur die Leichtigkeit der Ringbildung in Betracht käme — man erwarten würde, dass das Entstehen des Pyridazinonringes, welcher dem eines δ-Lactams entspricht, wenigstens nicht mehr wahrscheinlich als das des γ-Lactamrings der alternativen cyclischen unsymmetrisch substituierten Hydrazine (N-Aminopyrrolidone) sein würde.

Ferner wenn γ-Ketosäuren oder 1—4 Ketone sich mit Phenylhydrazin kondensieren, d. h. wenn ein Ring aus einem Hydrazin, von welchem beide Amidogruppen substituiert sind, entsteht, dann ist, wie nach dem Obengesagten zu erwarten ist, der entstehende Ring häufiger ein fünfgliederiger[2]).

Da nun aber unsere Kenntnisse über das Verhältnis zwischen den Spannungen in den Pyridazinon- und N-Aminopyrrolidonringen ungenügend sind, kann man kein zu grosses Gewicht auf diese Betrachtungen legen, und von stereochemischen Gesichtspunkten aus scheint es, dass das Bestreben zur Bildung eines siebengliederigen Ringes in der That keinen merkbaren Einfluss auf den Verlauf der Reaktion hat.

Da die Eigenschaft, sich freiwillig zu einem Ring zu kondensieren, in erster Linie von stereochemischen Ursachen abhängen muss, d. h. von der Nähe der zwei Gruppen, zwischen welchen die Kondensation stattfindet, und da Amidomethylenbromglutaconestersäure sich freiwillig zu einem sechsgliederigen Ringe kondensiert, muss man schliessen, dass die räumliche Anordnung der Kohlenstoffkette dieser Säure derart ist, dass sie das Carboxyl und die Amidogruppe sehr nahe zusammen bringt.

---

[1]) Curtius, J. Pr. Ch. **50**, 521 et seq. v. Rothenburg, J. Pr. Ch. **51**, 140.

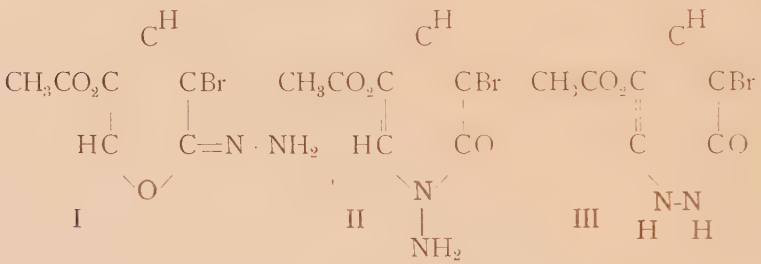
[2]) Japp und Klingemann, J. Ch. Soc. **57**, 708. Paal, Ber. **18**, 60. Klingemann, Ann. **269**, 106. Knorr, Ann. **236**, 295. Vergl. Smith, Ann. **289**, 316. Fischer, Ann. **236**, 148.

Dasselbe gilt, wie aus dem Verhalten des N-Phenylamidomethylenbromglutaconestersäure[1]) hervorgeht, auch für in der Amidogruppe substituierte Amidomethylenglutaconsäuren, und deshalb wird die Kondensation der Hydrazimethylenbromglutaconestersäure zwischen dem Carboxyl und der Imidogruppe stattfinden, und demgemäss der gebildete Ring ein sechsgliedriger sein müssen.

Experimenteller Beweis der Konstitution.

Der Mechanismus der Reaktion und die verschiedenen Richtungen, die ihr Verlauf nehmen kann, sind jetzt von theoretischem Standpunkt erörtert worden. Nun muss gezeigt werden, wie die Konstitution der Substanz experimentell bewiesen worden ist.

Wir haben gesehen, dass sie eine der drei Formeln



besitzen muss.

Die Betrachtung der folgenden experimentellen Thatsachen wird keinen Zweifel lassen, welche von den drei Formeln ihr thatsächlich gegeben werden muss.

Erstens. Die Substanz besitzt in hohem Grad die Fähigkeit, sich mit einem Molekül Benzaldehyd unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zu kondensieren.

Nun besteht die Substanz aus einem Bromcumalinsäurerest und einem Hydrazinrest und es ist kaum möglich, dass

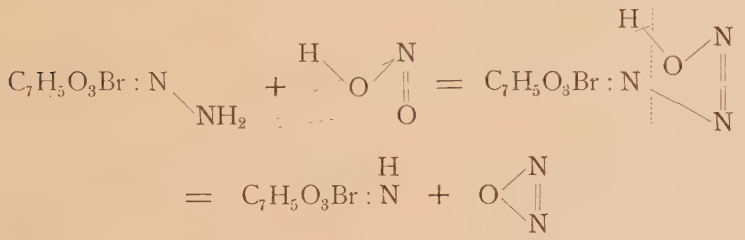
[1]) v. Pechmann, Ber. **17**, 2399.

Benzaldehyd auf den ersteren reagiert. Daraus kann man schliessen, dass der Benzaldehyd mit dem Hydrazinrest reagiert. Dies kann, wie wir gesehen haben, entweder in der Form $=N \cdot NH_2$ oder $-NH \cdot NH-$ vorhanden sein.

Da nun asymmetrisch substituierte Hydrazine sehr glatt, symmetrische dagegen viel schwieriger mit Aldehyden reagieren, so spricht die Reaktion unzweideutig zu Gunsten der Formeln I und II, die den asymmetrischen Hydrazinrest enthalten.

Zweitens. Die Substanz reagiert mit salpetriger Säure unter Bildung von Brompyridoncarbonsäuremethylester und Stickoxydul.

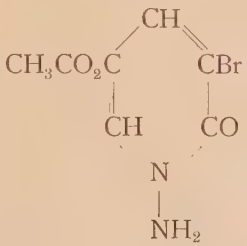
Man kann diese Verwandlung einfach auf die folgende Weise veranschaulichen mit Hilfe einer hypothetischen Zwischenstufe



$$= C_7H_5O_3Br : N + O\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$$

Die Reaktion beruht demnach auf Elimination der Amidogruppe und beweist, dass deshalb in der ursprünglichen Substanz der asymmetrische sekundäre Hydrazinrest die Stellung des Lactonsauerstoffs des Bromcumalinsäureesters einnimmt. Das heisst — die ursprüngliche Substanz ist der gesuchte

N-Aminobrompyridoncarbonsäuremethylester



Eigenschaften.

Die charakteristischsten Eigenschaften des N-Amidobrompyridoncarbonsäuremethylester — nämlich sein Verhalten gegen Benzaldehyd und salpetrige Säure — sind, wie wir schon gesehen haben, diejenigen eines unsymmetrischen disubstituierten Hydrazins.

Dasselbe gilt für sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung, die er, wie andere unsymmetrische sekundäre Hydrazine, nur langsam in der Hitze reduziert.

Er hat ausgesprochene, wenn auch nicht sehr starke basische Eigenschaften. Er wird nämlich durch Berührung mit starken Säuren in krystallinische Salze verwandelt: diese aber werden durch Wasser dissociiert, und die freie Base krystallisiert wieder aus. Im Bromcumalinsäureesterrest sind so viele negative Gruppen angehäuft (zwei Paare von doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, eine Estergruppe, eine Carbonylgruppe und ein Bromatom), dass es ganz natürlich ist, dass sein Eintritt in das Hydrazin dessen starke Basicität sehr herabsetzt.

Der Ester hat keine sauren Eigenschaften. Er würde saure Eigenschaften zeigen, wenn er durch Wanderung eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe an den benachbarten Carbonylsauerstoff in eine Hydroxylverbindung umgelagert würde:

die ausserdem die stark saure Gruppierung —C=C— enthielte.
OH Br

Obgleich dies eine Wanderung über keine längere Kette als z. B. bei der Umwandlung von Chinonoxim zu Nitrosophenol verlangt, bringt dies doch eine Steigerung der Wertigkeit des Stickstoffatoms im Ring von 3 bis 5 mit sich, und bis jetzt ist kein Fall von Tautomerie bekannt, in welchem, ausser der Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms, eine Schwankung der Wertigkeit stattfindet.

Im Vergleich mit den sechsgliederigen Ringderivaten des Hydrazins, in welchen beide Stickstoffatome sich im Ring befinden (Pyridazine), besitzt der Ester einen hohen Grad von Beständigkeit. Denn während diese Substanzen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung eines Hydrazinsalzes gespalten werden[1]), kann man den N-Aminobrompyridoncarbonsäureester mit diesem Reagent erhitzen, ohne dass er irgend eine Veränderung erleidet als partielle Verseifung.

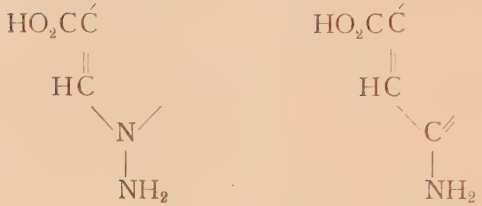
Der N-Aminobrompyridoncarbonsäureester lässt sich leicht verseifen, entweder durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder noch bequemer durch die Einwirkung von konzentriertem alkoholischem Natron in der Kälte. Die entstehende N-Aminobrompyridoncarbonsäure ist eine starke Säure, die sich mit Phenolphtaleïn als Indikator scharf titrieren lässt.

Wie ihr Ester kondensiert sie sehr leicht mit Benzaldehyd unter Bildung einer hydrazonartigen Substanz.

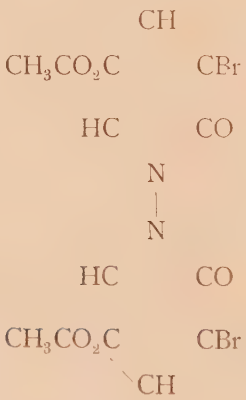
Ihre wässerigen Lösungen, wie die vieler anderer Amidosäuren, haben einen süssen Geschmack. Es ist interessant zu beobachten, dass dies gerade bei der m-Amidobenzoesäure[2]) der Fall ist, denn bei dieser Säure ist das Verhältnis des Amido- zu der Carboxylgruppe vollständig analog dem dieser Gruppen in der Pyridonsäure

---

[1]) Curtius, J. Pr. Ch. [2] **50**, 525, 527, 530.
[2]) Zinin, Berzelius, Jahresber. **26**, 451.



Eine der interessantesten Verwandlungen des Esters ist diejenige, die er durch Behandlung mit Bromcumalinsäureester erleidet. Bekanntlich besitzt Hydrazin eine grosse Neigung, symmetrische Derivate zu liefern. Die Möglichkeit war deshalb vorhanden, dass Hydrazinhydrat nicht nur mit einem Molekül Bromcumalinsäureester unter Bildung von dem N-Aminopyridonderivat reagieren würde, sondern auch mit zwei Molekülen — in welch' letzterem Fall ein N. N'-Dipyridonylderivat entstehen würde.



Aber obgleich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromcumalinsäureester unter verschiedenen Bedingungen versucht wurde, war die einzige fassbare Verbindung, die man erhalten konnte, das schon beschriebene N-Aminopyridonderivat. Es war aber noch die Möglichkeit vorhanden, dass dieses durch die weitere Einwirkung von Bromcumalinsäure-

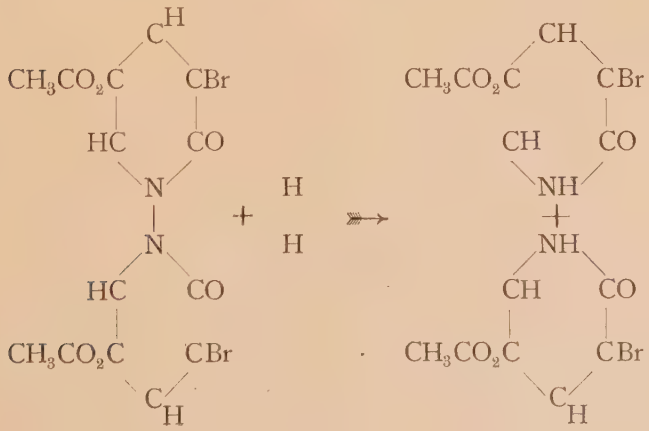
ester die doppelte Verbindung liefern würde. Und das ist auch der Fall. Denn wenn man gleiche Molekulargewichte der zwei Substanzen in alkoholischer Lösung zusammen erhitzt, scheidet sich ein schwerlöslicher Körper aus, dessen Zusammensetzung und Molekulargewicht zeigen, dass er nach folgender Gleichung entstanden ist:

$C_7H_7O_3N_2Br$	+	$C_7H_5O_4Br$
N-Aminobrompyridoncarbonsäuremethylester		Bromcumalinsäureester

$$= H_2O + C_{14}H_{10}O_6N_2Br_2$$

Da die einzigen zwei Wasserstoffatome, die — gemeinsam — mit einem Sauerstoffatom austreten können, die der Amidogruppe sind, und da der Lactonsauerstoff das einzige Sauerstoffatom ist, welches unter dieser zarten Behandlung mit einer Amidogruppe reagieren kann, liefert die Synthese dieser Substanz einen genügenden Beweis, dass sie obige Formel besitzen muss.

Dies wird ferner dadurch bestätigt, dass die Substanz durch Reduktionsmittel leicht zu zwei Molekülen Brompyridoncarbonsäuremethylester gespalten werden kann.



Der Dibromdipyridonyldicarbonsäuremethylester ist hauptsächlich durch seine Beständigkeit, seinen hohen Schmelzpunkt und seine Schwerlöslichkeit charakterisiert. Die Estergruppen sind leicht verseifbar.

Allgemeines über die Verwandlung der Cumalin- in Pyridinderivate.

Da die vorhergehenden Untersuchungen ein weiteres Beispiel der Leichtigkeit, mit welcher Bromcumalinsäureester mit amidohaltigen Substanzen kondensiert wird, geliefert haben, drängt sich uns die Frage nach den Ursachen dieser Reaktionsfähigkeit auf, und insonderheit, warum Bromcumalinsäureester in dieser Hinsicht den ungebromten Ester so weit übertrifft.

Wie wir gesehen haben, findet die Verwandlung des Cumalinrings in den Pyridonring durch Einwirkung von Ammoniak in zwei Phasen statt:

1. Das Oeffnen des Rings unter Bildung einer Amidosäure.
2. Die Kondensation dieser Amidosäure zu einem Lactam.

Nun geht die erste Phase bei beiden Estern mit annähernd gleicher Leichtigkeit vor sich. Beide lösen sich leicht in konzentriertem Ammoniak unter Bildung von Aminomethylenglutaconestersäure bezw. ihrem Bromderivat, aber während das erstere Produkt bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, kondensiert sich das letztere freiwillig zu dem entsprechenden Lactam.

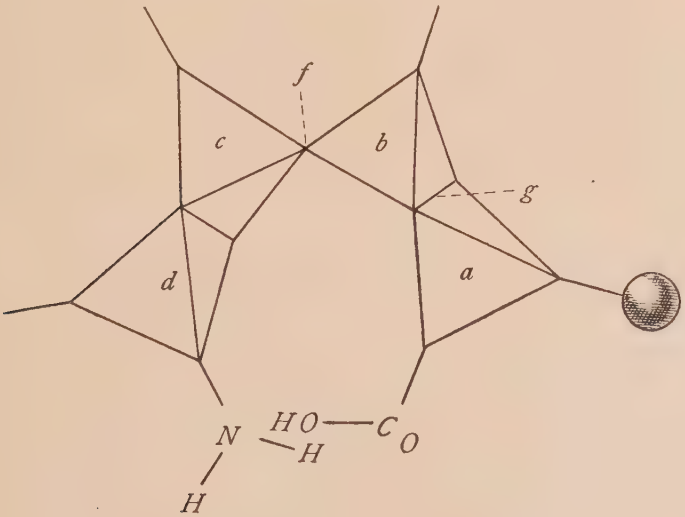
Obgleich nun die Affinität unzweifelhaft eine gewisse Rolle bei den Lactamkondensationen spielen muss, zeigen doch gewisse Thatsachen, wie z. B. dass nur γ- und δ-Oxysäuren freiwillig Lactone bilden und dass die Dialkylmaleïnsäuren die Maleïnsäure selbst an Leichtigkeit der Anhydridbildung so weit übertreffen, dass die Neigung zu innere Kondensation durch stereochemische Faktoren sehr vergrössert wird; oder mit anderen Worten: Die Leichtigkeit, mit welcher ein Lacton gebildet wird, hängt nicht nur von dem chemischen Einfluss des übrigen Teils des Moleküls auf die Hydroxyl-

und Amidogruppen ab, sondern namentlich auch von der Nähe, in welche diese Gruppen zu einander gebracht werden durch die räumliche Anordnung der Kohlenstoffkette und die Raumerfüllung der mit dieser Kette verbundenen Radikale.

Man muss deshalb annehmen, dass das Eintreten des Broms in die Amidomethylenglutaconestersäure nicht nur die Reaktionsfähigkeit der Carboxylgruppe erhöht, sondern — was wahrscheinlich noch wichtiger ist — dass es eine Annäherung zwischen dieser Gruppe und der Amidogruppe hervorbringt.

Diese Annäherung kann denkbarer Weise durch zwei Ursachen zu Stand gebracht werden, 1) eine Formänderung der Kohlenstoffkette, 2) eine Verschiebung des Carboxyl relativ zu dem Kohlenstoffatom, mit dem es verbunden ist — was beides eine notwendige Folge des Eintretens des Bromatoms sein muss.

Die Bestimmung der ersteren verlangt eine Kenntnis von dem bis jetzt fast unbekannten Gebiet der im Molekül vorhandenen mechanischen Bewegungsverhältnisse.



Wenn man aber den Molekülteil a) b) in Betracht zieht, scheint es jedoch unvermeidlich, dass in den Molekularbeweg-

ungen der Trägheitswiderstand des auf der einen Seite hervorstehenden Bromatoms eine Deformation der Bindungen f) und g) nach der entgegengesetzen Seite zur Folge haben muss, und dies wird, wenn die zwei doppeltgebundenen Kohlenstoffpaare in der bezeichneten Stellung sind, eine Annäherung der Carboxyl- und der Amidogruppen verursachen.

Ueber den allgemeinen Charakter des zweiten Faktors kann kein Zweifel sein. Denn sowohl die Raumerfüllung des Broms als die Abstossung, die es möglicherweise auf das Carboxyl bewirkt, werden streben, das letztere in der Richtung der Amidogruppe zu verschieben.

Es scheint daher, dass beide Faktoren zusammenwirken, um eine Annäherung zwischen der Amido- und Carboxylgruppe zu Stand zu bringen.

Man kann deshalb wohl schliessen, dass das Vorhandensein des Broms in der gegebenen Stellung in der That die stereochemische Wirkung hat, die von der oben vorgeschlagenen Erklärung erfordert wird.

—

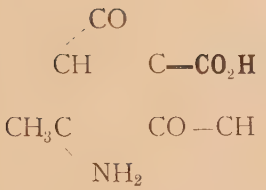
Mag nun diese stereochemische Erklärung richtig oder unrichtig sein, jedenfalls bleibt die Thatsache bestehen, dass bei der Cumalinsäure das Eintreten eines negativen Radikals (Brom) in die der Carbonylgruppe benachbarte Stellung die Leichtigkeit ihrer Ueberführung durch primäre Basen in Pyridonderivate sehr erhöht.

Bekanntlich ist die Verschiedenheit unter den Derivaten des Cumalins sehr gross in Betreff der Leichtigkeit ihres Uebergangs in die des Pyridons.

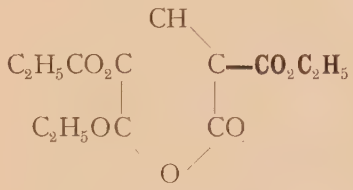
Man kann die Cumalinderivate in zwei Klassen teilen, je nachdem sie durch Ammoniak in Pyridone in der Kälte überführbar sind oder nicht.

Die der ersten Klasse — durch Ammoniak in der Kälte überführbar — sind:

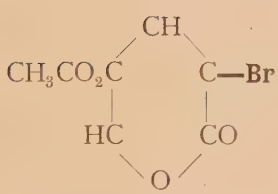
Dehydracetsäure [1])
Aethoxycumalindicarbonsäureester [2])
Bromcumalinsäure [3])
Isocumarincarbonsäure [4])



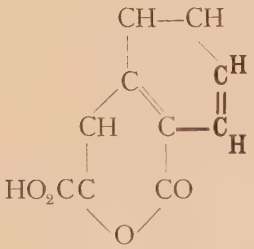
Dehydracetsäure
(durch Ammoniak geöffnet)



Aethoxycumalindicarbonsäureester



Bromcumalinsäure



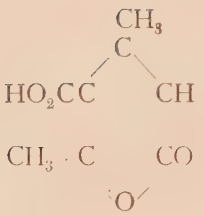
Isocumarincarbonsäure

Die der zweiten Klasse — nur in der Hitze durch Ammoniak überführbar — sind:

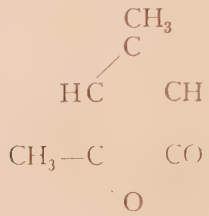
---

[1]) Haitinger, M. 6, 105.
[2]) Guthzeit und Dressel, Ann. 262, 89.
[3]) v. Pechmann, Ber. 17, 2396.
[4]) Bamberger und Kitschelt, Ber. 25, 1142.

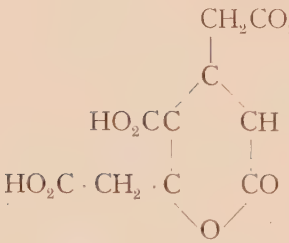
Isodehydracetsäure [1])
Mesidenlacton [2])
Citracumalsäure [3])
Cumalinsäure [4])
α-Phenylcumalin [5])



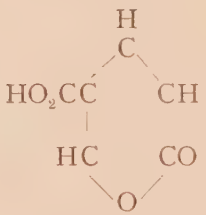
Isodehydracetsäure



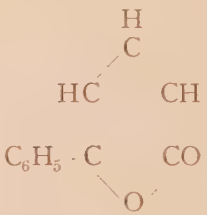
Mesidenlacton



Citracumalsäure



Cumalinsäure



α-Phenyl-
cumalin

Nun fällt es gleich auf, dass die Substanzen der ersten Klasse sich gemeinsam von denen der zweiten darin unterscheiden, dass sie einen negativen Substituenten in der dem Carbonyl benachbarten Stellung haben, während bei denen der zweiten Klasse diese Stellung immer frei ist.

Es muss hinzugefügt werden, dass drei unter den vier Substanzen der ersten Klasse noch andere unterscheidende Merkmale haben — nämlich:

---

[1]) Anschütz, Ann. **259**, 148. v. Pechmann, Ann. **261**, 205.
[2]) Anschütz, Ann. **259**, 148.
[3]) Nieme und v. Pechmann, Ann. **261**, 190.
[4]) v. Pechmann, Ber. **17**, 2388.
[5]) Lieben, Ber. **29**, 1678.

Die Dehydracetsäure ist zugleich ein γ-Pyron, und γ-Pyrone reagieren bekanntlich leichter mit Ammoniak als die α-Pyrone (Cumaline).

Die Isocumaroncarbonsäure muss bei der Einwirkung von Ammoniak zuerst eine aromatische δ-Amidosäure liefern, und die meisten aromatischen γ- und δ-Amidosäuren, wie z. B. o-Amidophenylessigsäure, o-Amidohydrozimmtsäure kondensieren sich viel leichter zu Lactamen als die entsprechenden Amidofettsäuren. Dies hängt aber vielleicht auch von dem stereochemischen Einfluss des Phenylrings ab.

Und schliesslich gewinnt der Aethoxycumalindicarbonsäureester einen eigentümlichen Charakter durch die Aethoxygruppe, die den Lactonsauerstoff benachbart.

Obgleich nun diese Eigentümlichkeiten dazu dienen können, die Reaktionsfähigkeit dieser drei Substanzen teilweise zu erklären, kann man es doch nicht dem Zufall zuschreiben, dass alle Cumalinderivate, die die Fähigkeit besitzen, sich in der Kälte mit Ammoniak zu condensieren, eine negative Gruppe neben dem Carbonyl haben.

Man ist deshalb zu dem Schluss berechtigt, dass das Vorhandensein eines negativen Substituenten in der dem Carbonyl benachbarten Stellung einer der wichtigsten Faktoren ist, die zu der Leichtigkeit des Uebergangs eines Cumalinderivats in ein Pyridonderivat beitragen.

II. Ueber die Chlorcumalinsäure und ihre Ueberführung in Derivate des Pyridins.

Man kennt Halogensubstitutionsprodukte von vier Substanzen, die den Cumalinring enthalten — Cumarin[1]), Dehydracetsäure[2]), Isodehydracetsäure[3]) und Cumalinsäure[4]).

[1]) Perkin, Chem. Soc. 1870, 360, 1871, 37. Fittig, Ann. **216**, 162.

[2]) Oppenheim und Precht, Ber. **9**, 1100. W. H. Perkin jun., Chem. Soc. **51**, 493.

[3]) Feist, Ber. **25**, 315.

[4]) v. Pechmann, Ber. **17**, 2396.

Bei den drei ersteren ist indirekt bewiesen worden, dass das Halogen in die β-Stellung eintritt. Denn Bromcumarin [1]) und Bromisodehydracetsäure [2]) lassen sich durch Behandlung mit Kalilauge in Derivate von Brenzschleimsäure überführen, und Bromdehydracetsäure [3]) reagiert mit Alkalien auf eine Weise, die, obgleich das Produkt nicht als Furfuranderivat identifiziert worden ist, scheinbar ganz analog ist.

Bei der Cumalinsäure dagegen war die Eintrittstelle des Halogens zu der Zeit, als diese Untersuchungen angefangen wurden, noch unbekannt. Es schien aber, dass es bei dieser Substanz möglich sein würde, die Orientierung des eingetretenen Halogens durch eine direkte Methode festzustellen — nämlich durch die Verwandlung der Halogencumalinsäure in die entsprechende Halogenpyridonsäure und die weitere Verwandlung der letzteren durch Reduktion und Kohlensäureabspaltung in das entsprechende Halogenpyridin.

Da die Chlorderivate des Pyridins zahlreicher und besser charakterisiert sind als die Bromderivate, schien es zweckmässiger, in der Chlorreihe zu arbeiten.

Mit der Absicht, die Stellung, in welcher das Chlor in die Cumalinsäure eintritt, festzustellen, habe ich die bis jetzt unbekannte Chlorcumalinsäure dargestellt und sie durch die entsprechenden Chlorpyridoncarbonsäure, Dichlornikotinsäure

[1]) Fittig, Ann. **216**, 162.
[2]) Feist, Ber. **26**, 754.
[3]) Feist, Ber. **25**, 315.

und Monochlornikotinsäure in das entsprechende Chlorpyridin übergeführt.

Die Stellung des Chlors in diesem Chlorpyridin muss die des Chlors in der Chlorcumalinsäure sein.

Die Chlorcumalinsäure wurde durch direkte Chlorierung von Cumalinsäure in heisser Eisessiglösung in Gegenwart von etwas Jod dargestellt. Die Cumalinsäure scheint von Chlor weniger leicht angegriffen zu werden als von Brom, und die Chlorsäure weniger beständig zu sein als die Bromsäure — im übrigen ist die Aehnlichkeit zwischen Chlor- und Bromcumalinsäure sehr gross.

Aus der Chlorcumalinsäure entstehen zwei Reihen von Salzen.

1. Die eigentlichen Salze von Chlorcumalinsäure, in welchen der Lactonring intakt bleibt. Diese bilden sich durch die Einwirkung von Carbonaten auf die Säure und sind farblos.

Beim Ansäuern liefern sie die unveränderte Säure.

2. Eine Reihe gefärbte Salze, die durch die Einwirkung von Alkalien auf die obigen entstehen. Möglicherweise leiten sie sich von einer Säure ab, die durch Oeffnen des Lactonrings entsteht (eine der stereoisomeren Oxymethylenchlorglutaconsäuren).

Beim Ansäuern liefern sie die ursprüngliche Säure nicht.

Bekanntlich zeigen die meisten Pyronsäuren bei der Salzbildung ein ähnliches Verhalten [1]).

Die Chlorcumalinsäure wird wie die Bromsäure durch Erhitzen mit Wasser in Kohlensäure und ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel zersetzt. Das analoge Verhalten der Cumalinsäure macht es wahrscheinlich, dass diese Substanz ein Chlorcrotonaldehyd ist. Weder die Cumalinsäure noch

---

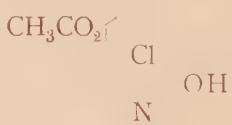
[1]) Vergl. Haitinger und Lieben, Monatsh. **5**, 348. v. Pechmann, Ber. **17**, 2386.

ihr Ester zeigen die Neigung, in Trimesinsäure überzugehen, welche die Cumalinsäure charakterisiert.

Es ist auch möglich, Cumalinsäure in der Kälte zu chlorieren, indem man statt der Säure selbst ihren Ester oder ihr Chlorid nimmt, und auf diese eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff einwirken lässt. Das Chlor tritt dann in dieselbe Stellung ein wie bei dem direkten Chlorieren der Säure in der Hitze. Dies wird durch die Thatsache bewiesen, dass sowohl dieser Chlorester, wie auch der, welcher durch die Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorchlorid entsteht, identisch mit dem Ester ist, den man durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf die Chlorcumalinsäure erhält.

Ebensowenig wie die Bromcumalinsäure lässt sich die freie Chlorcumalinsäure durch Ammoniak in Chlorpyridoncarbonsäure überführen. Ihr Ester dagegen wird schon in der Kälte durch Ammoniak in Chlorpyridoncarbonsäureester verwandelt.

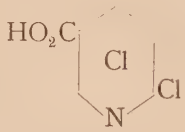
Der Chlorcumalinsäuremethylester musste also das Ausgangsmaterial für diese Arbeit bilden. Er wurde durch Chlorieren des Cumalinsäuremethylesters in der Kälte dargestellt und durch Ammoniak in den Chlorpyridoncarbonsäuremethylester verwandelt



Diese Substanz ist durch ihre sauren Eigenschaften charakterisiert. Sie löst sich in Alkalicarbonaten, aber nicht in Bicarbonaten, und liefert eine Reihe von Metallderivaten. Von diesen ist das Natriumderivat am charakteristischten. Es ist eine krystallinische Substanz, die, obgleich sie in reinem Wasser leicht löslich ist, durch Zugabe von starker Natronlauge ausgefällt wird. Dies scheint eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Natriumsalze der Derivate des α-Oxypyridins zu

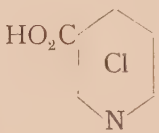
sein. Das Natriumsalz des analogen Brompyridoncarbonsäureesters[1]) zeigt das gleiche Verhalten, und ähnliches hat man bei α-Oxypyridin[2]), αα-Dioxynikotinsäureester[3]) und Carbostyril[4]) beobachtet — auch bei Cyanursäure[5]), die ebenfalls die Gruppierung —N=C · OH— enthält.

Dieser Chlorpyridoncarbonsäureester wurde durch Natronlauge leicht zu der entsprechenden Chlorpyridoncarbonsäure verseift, und diese liess sich durch Phosphorpentachlorid in eine Dichlornikotinsäure überführen.



Diese Säure zeigt ein merkwürdiges Verhalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Es entwickelt sich nämlich Chlorwasserstoff, und aus dem Rückstand lässt sich durch Behandlung mit Essigsäure Chlorpyridonsäure leicht isolieren. Da diese Reaktion ganz glatt verläuft, ist ein direkter Ersatz von Chlor durch Hydroxyl kaum möglich. Vorläufig scheint wahrscheinlicher, dass die Chlorpyridoncarbonsäure sekundär durch die Einwirkung der Essigsäure auf irgend ein Anhydrid entstanden ist. Auch die analog konstituierte α-Chlornikotinsäure spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff in ähnlicher Weise ab. Diese Reaktion wird im hiesigen Institut von Herrn Cand. Feuchter weiter untersucht.

Diese Dichlornikotinsäure liess sich durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure fast quantitativ in eine Monochlornikotinsäure verwandeln.



[1]) v. Pechmann, Ber. **17**, 2398.
[2]) v. Pechmann und Balzer, Ber. **24**, 3144.
[3]) Errera, Ber. **31**, 1246.
[4]) Friedländer und Ostermaier, Ber. **14**, 1917.
[5]) Hofmann, Ber. **3**, 770.

Bekanntlich wechselt bei den chlorierten Pyridincarbonsäuren die Beständigkeit des Chlors stark, mit seiner Stellung relativ zum Stickstoff. Ein α-Chloratom wird leicht durch starke Reduktionsmittel abgespalten[1]), ein γ-Chloratom ist viel weniger beweglich[2]), während ein β-Chloratom sich gegen[3]) Reduktionsmittel ganz beständig zeigt. Deshalb kann man schliessen:

1. Das Chloratom der Dichlornikotinsäure, welches durch Jodwasserstoffsäure abgespalten wurde, ist dasjenige, welches in die Stelle des α-Hydroxyl der Chlorpyridoncarbonsäure eingetreten ist.

2. Das andere Chloratom, das sich als beständig gegen Jodwasserstoff erweist, muss entweder in der β- oder γ-Stellung sein.

Durch Erhitzen des Silbersalzes der Monochlornikotinsäure wurde die Carboxylgruppe eliminiert, und man erhielt das gewünschte Chlorpyridin. Dieses siedet bei 147—149°. Die Siedepunkte der drei Monochlorpyridine sind nun:

α-Chlorpyridin	166°
β-Chlorpyridin	148°
γ-Chlorpyridin	147—148°.

Dies liefert einen weiteren Beweis, dass das Chlor entweder in der β- oder in der γ-Stellung ist.

Eine sichere Methode zwischen dem β- und γ-Chlorpyridin zu unterscheiden, ergab sich aus dem verschiedenen Verhalten der zwei Substanzen gegen Natriummethylat.

Es war vorauszusehen, dass β-Chlorpyridin eine grosse Beständigkeit gegen dieses Reagent zeigen würde. γ-Chlorpyridin dagegen (wie Lieben und Haitinger gezeigt ha-

[1]) Friedländer und Ostermann, Ber. **15**, 334. Königs und Geiger, Ber. **17**, 1834. v. Pechmann und Welsh, Ber. **17**, 2388. Aston und Collie, Chem. Soc. **71**, 656. Besthorn und Byvanck, Ber. **31**, 801. Guthzeit und Dressel, Ann. **262**, 130.

[2]) Vergl. Haitinger und Lieben, Monatsh. **6**, 315.

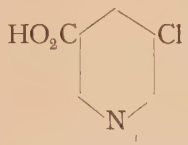
[3]) Vergl. Ciamician und Dennstedt, Ber. **14**, 1158.

ben[1]), wird durch 36stündiges Erhitzen mit Natriummethylat auf 100° quantitativ in γ-Methoxypyridin verwandelt.

Die Substanz wurde demgemäss 44 Stunden lang mit Natriummethylat auf 100° erhitzt. Sie blieb eigentlich unangegriffen, und erwies sich dadurch als das β-Chlorpyridin.

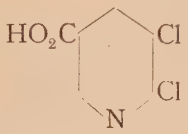
Dadurch wird die Konstitution aller oben beschriebenen Verbindungen bestimmt.

Die Monochlornikotinsäure ist die 3-Chlorpyridin-5-carbonsäure



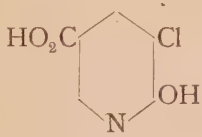
[Die gegen 230° schmelzende Substanz, die Edinger und Lubberger[2]) durch Oxydation von Nitro-β-chlorchinolin erhielten, und der sie diese Konstitution zuschrieben, muss wohl etwas anderes sein.]

Die Dichlornikotinsäure ist die 2-3-Dichlorpyridin-5-carbonsäure



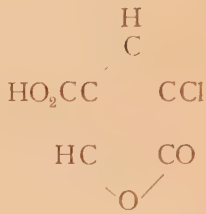
Das Vorhandensein der zwei orthoständigen Chloratome stimmt gut mit der Leichtlöslichkeit und dem verhältnismässig niedrigen Schmelzpunkt der Säure überein.

Die Chlorpyridoncarbonsäure ist die 2-Oxy-3-chlorpyridin-5-carbonsäure



[1]) Monatsh. **6**, 320.
[2]) J. Pr. [2] **54**, 352.

Und endlich ist in der Chlorcumalinsäure das Chlor in der β-Stellung

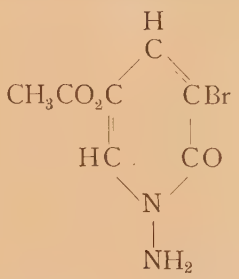


Dieses Resultat hat kürzlich eine willkommene Bestätigung erhalten durch eine höchst interessante Arbeit von F. Feist[1]: »Ueberführung der Cumalinsäure in ein Isomeres der Dehydroschleimsäure«, die einige Monate, nachdem diese Versuche abgeschlossen waren, erschien. Demnach liefert der Bromcumalinsäureester, wie die andern bromierten Cumalinderivate, durch Behandlung mit Kalilauge ein Derivat des Furfurans, und das Brom in dieser Substanz ist daher in der β-Stellung. Also tritt Brom ebenso wie Chlor in die β-Stellung der Cumalinsäure ein.

[1]) Ber. **34**, 1992.

Experimenteller Teil.[1]

1 Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester.



2 g Bromcumalinsäureester werden mit 1 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser verrieben, und dann mit 3 ccm Wasser in ein Becherglas gespült. Eis wird bis auf ein Gesamtvolumen von etwa 15 ccm zugegeben und dann 2 ccm 50prozentige wässerige Hydrazinhydratlösung eingerührt. Man muss das Gemisch stetig rühren und für gute Kühlung sorgen. Nachdem das Eis geschmolzen ist, wird das Becherglas in Eiswasser gestellt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählig hell-braun, ausserdem ist kaum eine sichtbare Veränderung wahrzunehmen. Trägt man aber ganz wenig Bromcumalinsäureester in verdünnte Hydrazinhydratlösung ein, so kann man sehen, wie der Ester sich auflöst und die neue Verbindung nach einigem Stehen in feinen Nadeln auskrystallisiert. Nimmt man mehr Hydrazinhydrat als in der vorhergegangenen Vorschrift angegeben ist,

[1]) Die Nomenklatur der nachstehend beschriebenen Verbindungen ist nach den Vorschlägen von M. M. Richter in dessen Lexikon der Kohlenstoffverbindungen durchgeführt.

oder lässt man die Temperatur steigen, so findet Gasentwickelung statt und die Ausbeute ist nicht so gut. Nach 15 Minuten langem Rühren filtriert man und wäscht gut mit Wasser aus. Das Produkt enthält immer noch etwas unveränderten Bromcumalinsäureester, von dem es durch Behandlung mit Salzsäure getrennt werden muss — am zweckmässigsten in der folgenden Weise. Das noch feuchte Rohprodukt wird mit 2,5 ccm konzentrierter Salzsäure verrieben — so entsteht bald ein dicker Brei vom salzsauren Salz. Noch 2,5 ccm konzentrierter Salzsäure werden zugegeben, und dann sehr vorsichtig Wasser, bis eine beinahe klare Lösung entstanden ist. Dazu sind in der Regel 3 ccm Wasser erforderlich. Wird zu viel Wasser zugegeben, so fällt die freie Base wieder aus. Jetzt wird von ungelöstem Bromcumalinsäureester filtriert und die Lösung mit krystallisierter Soda schwach alkalisch gemacht. Die ausgeschiedene Base wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Rückstand, nach der Verdampfung des Aethers, aus Benzol auskrystallisiert.

Die Substanz scheidet sich in Krystallen von zweierlei Habitus aus. Am Boden des Becherglases, wo die Abkühlung rascher vor sich geht, bilden sich kleine, dicke, scheinbar rhombische Platten, während in der Masse der Flüssigkeit lange Nadeln entstehen, welche nach dem Abfiltrieren eine voluminöse, elastische Masse bilden. Beide Formen schmelzen bei 144—145,5°. Die Ausbeute an reiner Substanz ist etwa 25 Prozent des angewandten Bromcumalinsäureesters.

Analyse:

0,1704 g Subs.:	0,2151 g CO_2		0,0437 g H_2O		
0,1922 „ „	0,1458 „ AgBr				
0,0993 „ „	10,6 ccm N (19°, 724 mm)				
Ber. $C_7H_7O_3N_2Br$:	C 34,01	H 2,82	N 11,34	Br 32,39	
Gef.	34,42	2,85	11,68	32,28	

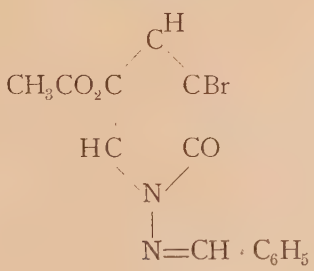
Der Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, und fällt beim Kühlen krystallinisch aus. In kaltem Aether, Alkohol und Benzol ist er schwer löslich, leichter in Eisessig und Chloroform. Er lässt sich am besten aus Alkohol oder Benzol umkrystallisieren, wird aber aus Chloroform durch Zusatz von Ligroin schön krystallinisch ausgefällt.

Sein Verhalten gegen Salzsäure von verschiedenen Konzentrationen ist schon beschrieben worden. Das gegen Schwefelsäure ist ein ganz ähnliches. Behandelt man ihn nämlich mit der konzentrierten Säure, so geht er unter Selbsterwärmen in das schwefelsaure Salz über, das aber in der starken Säure ungelöst bleibt. Auf den Zusatz von etwas Wasser geht dieses in Lösung; wird aber mehr Wasser zugegeben, so fällt die freie Base schön krystallinisch aus.

Die Verbindung hat keine sauren Eigenschaften. Von Natronlauge wird sie nur langsam unter Verseifung aufgenommen.

Sie reduziert Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen und bleibt nach 2 stündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, von partieller Verseifung abgesehen, unverändert.

Benzyliden-1-amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester.



N-Aminobrompyridoncarbonsäuremethylester wird in alkoholischer Lösung 15 Minuten lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd gekocht.

Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der so erhaltene Körper ist schon rein. Er besteht aus weissen, sehr feinen, verfilzten Nädelchen und schmilzt bei 173°.

In Wasser ist er so gut wie unlöslich. Beim Kochen wird der Geruch des Benzaldehyds wahrnehmbar, und mit verdünnter Schwefelsäure geht die Spaltung noch rascher vor sich.

Er löst sich schwer in Ligroin, ziemlich schwer in Aether, mässig in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, leicht in Eisessig und sehr leicht in Chloroform.

Analyse:

0,1157 g Subs.: 0,0334 g H_2O 0,2107 g CO_2
0,2003 „ „ 15,4 ccm N (15°, 732 mm)
0,2046 „ „ 0,1150 g AgBr

Ber. $C_{14}H_{11}O_3N_2Br$:	C 50,15	H 3,28	N 8,36	Br 23,88
Gef.	49,67	3,21	8,66	23,91

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf den N-Amino-brompyridoncarbonsäuremethylester.

Der Ester (2 Teile) wird mit verdünnter Schwefelsäure fein verrieben und unter Eiskühlung mit einer wässerigen Lösung von Natriumnitrit (1 Teil) versetzt.

Es entwickelt sich gleich ein Gas und das Pulver wird in feine Flocken verwandelt. Man lässt es einige Zeit stehen, filtriert, löst das Filtrat in Sodalösung auf, fällt es mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus und krystallisiert die Fällung aus heissem Alkohol um.

Das Produkt hat schon den Schmelzpunkt (221 bis 222°) des Bromoxynikotinsäuremethylesters, den

H. v. Pechmann durch die Einwirkung von Ammoniak auf Bromcumalinsäureester erhalten hat. Es liefert bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_7H_6O_3NBr$ von diesem Körper stimmen.

0,1614 g Subs.:	0,0378 g H_2O	0,2130 g CO_2	
0,1410 „ „	8,0 ccm N (18,5°, 735 mm)		
Ber. $C_7H_6O_3NBr$:	C 36,21	H 2,59	N 6,03
Gef.	35,99	2,60	6,32

Es besitzt alle charakteristischen Merkmale dieses Körpers und schliesslich bleibt sein Schmelzpunkt unverändert nach der Beimengung eines gleichen Teils des aus Bromcumalinsäuremethylester und Ammoniak dargestellten Esters.

Die Identität mit diesem Körper wurde somit völlig bewiesen.

Untersuchung des Gases.

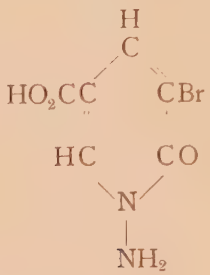
Der fein gepulverte Ester wurde in Schwefelsäure suspendiert, in einem Glasrohr über Quecksilber eingeschlossen und mit der berechneten Menge Natriumnitrit in wässeriger Lösung versetzt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rohr umgekehrt und das gesammelte Gas mit einem glimmenden Spahn untersucht.

Das starke Glühen liess auf die Anwesenheit von Sauerstoff oder Stickoxyd schliessen.

Da unter diesen Umständen die Erzeugung von Sauerstoff als ausgeschlossen angesehen werden muss, so konnte das Gas kein anderes als Stickoxydul sein.

1 Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure.



Behandelt man fein gepulverten, reinen N-Aminobrompyridoncarbonsäureester in der Kälte mit einer etwa 17 prozentigen Lösung von Natriumhydroxid in absolutem Methylalkohol, so wird er schnell in das Natriumsalz der entsprechenden Säure verwandelt, das als ein schwach gelbes Pulver in der starken alkoholischen Lauge zum Teil ungelöst bleibt.

Nach 5—10 Minuten wird Wasser bis zum Entstehen einer klaren Lösung zugegeben, und dann verdünnte Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nur eben alkalisch reagiert.

Jetzt extrahiert man mit Aether, um Spuren von unangegriffenem Ester und den grösseren Teil des Alkohols zu entfernen. Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiert noch dreimal mit Aether. Der Aetherrückstand wird in einer minimalen Menge Alkohol gelöst, und nach einigem Stehen scheidet sich die reine Säure langsam in kleinen Krystallen aus.

Dass sie durch einfaches Verseifen des obigen Esters ohne weitere Veränderung entstanden ist, wurde durch eine Titration mit Phenolphtaleïn als Indikator festgestellt.

Gef. 0,2814 g Säure äquivalent zu 12,10 ccm $\frac{N}{10}H_2SO_4$

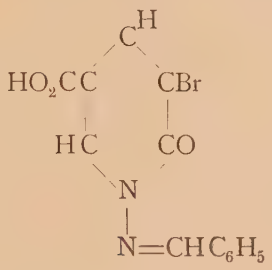
Ber. für $C_5H_4ON_2Br \cdot CO_2H$ 12,06 ccm

Sie schmilzt bei 238° zu einer braunen Flüssigkeit. Wird sie noch höher erhitzt, so zersetzt sie sich langsam unter Gasentwickelung bei ungefähr 260°.

Sie besitzt einen eigentümlichen, sehr süssen Geschmack. Sie löst sich ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol und in Eisessig, aber sehr schwer in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sie lässt sich am besten aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisieren.

Sie reduziert Fehling'sche Lösung erst beim Kochen.

Benzyliden-1-amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure.



Man löst die Säure in der minimalen Menge von kaltem, etwa 50prozentigem Eisessig, und giebt etwas mehr als die berechnete Menge Benzaldehyd zu. Bald beginnt die Ausscheidung von Krystallen, und nach einiger Zeit ist die Flüssigkeit völlig zu einem Brei erstarrt. Der Körper wird abfiltriert und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Um die ganz reine Substanz zu erhalten, krystallisiert man einmal aus Alkohol um. Sie fällt aus Alkohol in der Form von feinen Nadeln, die oft, wenn die Lösung stark ist, zu morgensternartigen Aggregaten gruppiert sind. Schmelzpunkt 243 °.

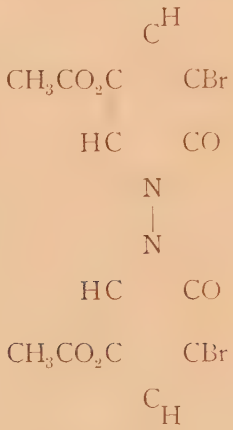
Die Verbindung ist mässig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, schwer in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie löst sich in Soda und wird von Säuren wieder ausgefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie rasch gespalten, wie der gleich auftretende Geruch von Benzaldehyd beweist.

Analyse:

0,1622 g Subs.: 0,0950 g AgBr

Ber. für $C_{13}H_9O_3N_2Br$: Br 24,92
Gef. 24,93

33' Dibrom-1 . 1'-dipyridonyl-5 . 5'-dicarbonsäuremethylester.



Löst man gleiche Molekulargewichte von N-Aminobrompyridoncarbonsäuremethylester und Bromcumalinsäuremethylester in Alkohol und erhitzt die Lösung auf dem Wasserbad, so scheidet sich allmählich eine schwer lösliche Substanz aus.

Nachdem die Ausscheidung vollendet ist, was bei schwächeren Lösungen erst nach einigen Stunden der Fall ist, wird abfiltriert und aus Nitrobenzol einmal umkrystallisiert, wobei man den Körper schon rein in der Form von sehr kleinen prismatischen Säulchen erhält. Schmelzpunkt 344°.

Analyse:

0,2097 g Subs.: 0,0430 g H_2O 0,2825 g CO_2
0,1928 „ „ 11,15 ccm N (22,0°, 738 mm)

Ber. $C_{14}H_{10}O_6N_2Br_2$:	C 36,37	H 2,17	N 6,06
Gef.	36,74	2,28	6,35

Molekulargewichtsbestimmung:

0,3992 g in 26,6 g Phenol gelöst
Durchschnittswert der Gefrierpunktserniedrigung 0,242°
Mol.-Gew.: $C_{14}H_{10}O_6N_2Br_2$ = 462
Gefunden 465

Mit Ausnahme von geschmolzenem Phenol und heissem Nitrobenzol löst sich die Substanz äusserst schwer in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. In kleinen Mengen in einem Reagenzrohr erhitzt, sublimiert sie in glänzenden Krystallen. Sie reduziert Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Mit alkoholischem Kali erwärmt geht sie in Lösung, wird nach der Verdünnung mit Wasser von Salzsäure wieder gefällt und die Fällung ist in Soda löslich.

Reduktion.

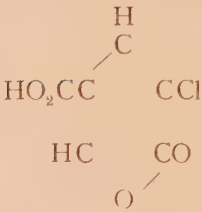
Der Körper wurde in Eisessig suspendiert und mit überschüssigem Zinkstaub gekocht, bis er in Lösung gegangen war. Der Zinkstaub wurde abfiltriert, mit kochendem Eisessig gut ausgewaschen, der Eisessig mit Wasser verdünnt und mit Soda zum grössten Teil neutralisiert, wobei etwas Brompyridoncarbonsäureester ausfiel. Dieser wurde in Aether aufgenommen und die Lösung ein paar Mal mit Aether extrahiert. Der Aether wurde mit Natriumbicarbonat gewaschen, um die Essigsäure zu entfernen, mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft.

Der aus Wasser umkrystallisierte Rückstand schmolz bei 221—222°[1]), und zeigte alle Merkmale von Brompyridoncarbonsäuremethylester.

---

[1]) Brompyridoncarbonsäuremethylester schmilzt bei 221 – 222°.

Chlorcumalinsäure.



Eine Lösung von 1 Teil Cumalinsäure und etwas Jod in 3 Teilen Eisessig wird mit einem Strom von trockenem Chlorgas 4 Stunden lang auf dem Wasserbad behandelt. Nach einigem Stehen scheiden sich krystallinische Krusten ab, die aus fast reiner Chlorcumalinsäure bestehen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig ist die Säure vollständig rein. Man erhält sie in der Form von derben Krystallen, die bei 187—189° schmelzen.

Analyse:

0,1908 g Subs.:	0,0307 H_2O	0,2862 CO_2		
0,1649 „ „	0,1362 AgCl			
Ber. $C_6H_3O_4Cl$:	C 41,26	H 1,72	Cl 20,34	
Gef.	40,91	1,78	20,39	

Die Ausbeute ist nicht gut. Aus 5 g Cumalinsäure bekam man nur 1,5 g Chlorsäure. Die Mutterlauge enthält hauptsächlich ein öliges Zersetzungsprodukt.

Die Säure wird leicht von Alkohol und Aether, sehr leicht von Essigester aufgenommen. In Chloroform ist sie schwer löslich, in Benzol noch schwerer. In Eisessig und in Wasser löst sie sich in der Wärme leicht, schwer in der Kälte, und diese Lösungsmittel eignen sich am besten zum Umkrystallisieren. Nur muss man bei Anwendung von Wasser sehr vorsichtig sein, da die Substanz beim Erwärmen mit Wasser sich noch leichter als Bromcumalinsäure zersetzt. Bringt man die wässerige Lösung zum Kochen, so destilliert, wie bei der Bromsäure, ein nach Crotonaldehyd riechendes Oel mit dem Wasserdampf über. Die Säure löst sich in

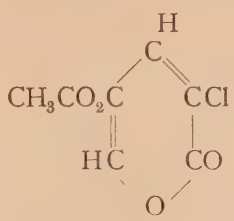
Natriumcarbonat auf zu einer farblosen Lösung, aus der beim Ansäuern die unveränderte Säure ausgefällt wird. Giebt man aber dieser Lösung ein paar Tropfen Natronlauge zu, so färbt sie sich sofort rotbraun. Beim Ansäuern wird sie wieder fast farblos und beim Extrahieren mit Aether erhält man eine aus einem dicken, wasserlöslichen Oel bestehende Säure, die nicht weiter untersucht wurde.

Sättigt man eine methylalkoholische Lösung der Chlorcumalinsäure mit Chlorwasserstoff, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle des entsprechenden Esters aus. Dieser Ester zeigte sich identisch mit dem, den man durch Chlorierung von Cumalinsäuremethylester erhält.

Das **Chlorcumalinchlorid** bekommt man, wenn man Cumalinsäurechlorid in Tetrachlorkohlenstoff löst bezw. suspendiert, die berechnete Menge Chlor einleitet und das Gemisch ein paar Tage unter öfterem Schütteln im Sonnenlicht stehen lässt. Es bilden sich aber zu gleicher Zeit viele Zersetzungsprodukte, und es ist nicht leicht, das reine Chlorid daraus zu isolieren. Ebensowenig kann man durch Behandlung mit Wasser die entsprechende Säure bekommen — es entsteht blos ein rotes Zersetzungsprodukt.

Erwärmt man aber eine Probe der Lösung mit Methylalkohol, kocht das Tetrachlorkohlenstoff weg und krystallisiert aus Methylalkohol um, so bekommt man wieder denselben Chlorcumalinsäuremethylester, den man durch Chlorierung von Cumalinsäuremethylester erhält.

Chlorcumalinsäuremethylester.



Je 30 g Cumalinsäuremethylester, durch Destillation in vacuo und Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt, wurden

in die berechnete Menge einer 7—8prozentigen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, die sich in einer Stöpfelflasche befand, eingetragen, und die Lösung, die noch eine gewisse Menge von ungelöstem Ester enthielt, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Zuerst war kaum eine Veränderung wahrnehmbar. Nach 2—3 Tagen aber fing Chlorwasserstoff an sich zu entwickeln, Krystalle schieden sich aus und die Lösung entfärbte sich ziemlich rasch. Nachdem das Chlor völlig verschwunden war, wurden die Krystalle abgesaugt und mit Aether gewaschen. Ihre Menge betrug ca. 25 g. Aus der Mutterlauge gewann man durch Waschen mit schwefliger Säure, durch Trocknen und Eindampfen weitere 2—3 g. Das Rohprodukt wurde dann systematisch aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch man schliesslich 17 g vom Schmelzpunkt 134—136° gewann.

Zu der Analyse wurde die Substanz noch weiter aus Alkohol umkrystallisiert, bis ihr Schmelzpunkt konstant bei 138,5° blieb.

Analyse:

0,1994 g Subs.:	0,3244 g CO_2	0,0458 g H_2O	
0,2207 „ „	0,1669 „ AgCl		
Ber. $C_7H_5O_4Cl$:	C 44,56	H 2,65	Cl 18,83
Gef.	44,37	2,55	18,71

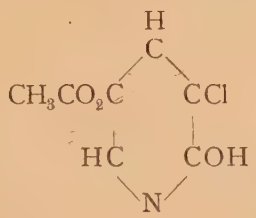
Die Substanz besteht aus dicken, farblosen Nadeln, die bisweilen eine Länge von mehr als 1 cm erreichen. Unter dem Mikroskop kann man oft zwei- oder dreimal rechtwinkelig gebogene Prismen beobachten. Solche Formen kommen auch beim Bromcumalinsäuremethylester vor, und da auch das allgemeine Aussehen der grösseren Krystalle der zwei Substanzen sehr ähnlich ist, sind die zwei Ester wohl isomorph.

In Wasser ist der Ester sehr schwer löslich. Beim Kochen tritt rasch Zersetzung ein, von einem stechenden Geruch

begleitet, welcher von dem von Bromcumalinsäureester unter den gleichen Umständen kaum zu unterscheiden ist. Die Lösung giebt dann mit Silbernitrat eine Fällung von Chlorsilber.

Durch Sodalösung wird der Ester nicht gelöst — erst bei längerem Stehen damit wird er braun gefärbt, in Natronlauge aber löst er sich schnell auf. Er ist ziemlich schwer löslich in kaltem Aether und Alkohol, leichter in Aceton, Essigester und Benzol, am leichtesten in Chloroform, und daraus durch Ligroin krystallinisch gefällt.

2 Oxy-3-chlorpyridin-5-carbonsäuremethylester.



Je 18 g fein gepulverter Chlorcumalinsäureester wurden nach und nach in 42 ccm starken Ammoniak eingetragen. Jede Portion muss erst zugegeben werden, nachdem die frühere aufgelöst ist. Man muss dafür sorgen, dass die Flüssigkeit kühl bleibt, sonst wird sie sehr dunkel. Man lässt die klare, hellbraune Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und nach einigen Stunden fängt die Ausscheidung von krystallinischen Krusten an, und allmählich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei. Nach 3 Tagen wird diese aufgebrochen, abgesaugt und vorsichtig mit Wasser gewaschen. Man erhält so eine weisse, krystallinische, verfilzte Masse, die zum weiteren Verarbeiten schon rein genug ist. Ausbeute 13—14 g. Wegen des anhaftenden Ammoniaks löst das Waschwasser eine beträchtliche Menge Substanz, die man durch Ansäuern wiedergewinnen kann.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus Wasser umkrystallisiert.

0,1711 g Subs.: 0,2795 g CO_2 0,0497 g H_2O
0,1209 „ „ 8,2 ccm N (20°, 732 mm)

Ber.	$C_7H_7O_3NCl$:	C 44,80	H 3,20	N 7,47
Gef.		44,55	3,23	7,47

Schmelzpunkt 218°. In kaltem Wasser ist der Ester sehr schwer löslich. Kochendes Wasser nimmt ihn in bedeutenden Mengen auf. Er fällt beim Abkühlen in der Form von nadelähnlichen Prismen aus. Er löst sich sehr leicht in Eisessig, leichter in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether, Essigester und Benzol. Als Chlorpyridon besitzt er saure Eigenschaften: er löst sich in Sodalösung und wird daraus durch Kohlensäure gefällt.

Das **Natriumsalz des Oxychlorpyridincarbonsäureesters** stellt man dar, indem man den Chlorpyridoncarbonsäureester in der eben genügenden Menge Natronlauge auflöst und dann einen starken Ueberschuss von 30prozentiger Natronlauge hinzufügt. Nach kurzer Zeit, besonders wenn man die Becherglaswand mit einem Glasstab reibt, fängt die Ausscheidung von Krystallen an, und die Flüssigkeit erstarrt allmählich zu einem so dicken Brei, dass man das Becherglas umkehren kann, ohne dass der Inhalt herausfällt.

Man giebt dann etwas Wasser zu, filtriert die Krystalle auf Asbest ab und wäscht sie gut mit Alkohol aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung als eine rein weisse, aus feinen Krystallen bestehende Masse.

Analyse:

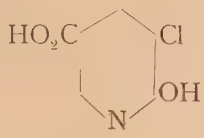
0,2559 g Subs.: 0,0837 g Na_2SO_4

Ber.	$C_7H_5O_3NClNa$:	Na 10,98
Gef.		10,59

Das Salz löst sich leicht in Wasser, und die Lösung reagiert schwach alkalisch gegen Lackmus und Curcuma und liefert Niederschläge mit den löslichen Salzen von den meisten

Metallen, z. B. Ca, Ba, Cu, Pb, Hg, Ag. Die Bariumverbindung ist krystallinisch und lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren.

2 Oxy-3-chlorpyridin-5-carbonsäure.



Je 10 g Chlorpyridoncarbonsäuremethylester wird mit 20 ccm Wasser aufgeschlemmt und mit ungefähr 7 ccm 30prozentiger Natronlauge in Lösung gebracht. 40 ccm von derselben Natronlauge wird dann hinzugefügt. Die Flüssigkeit erstarrt rasch zu dem oben beschriebenen, aus der Natriumverbindung bestehenden Brei. Diese wird schnell von der starken Natronlauge verseift und der Brei löst sich allmählich auf. Nach etwa einer Stunde ist wieder eine klare Lösung entstanden. Die Flüssigkeit wird dann, um das Verseifen zu vervollständigen, kurze Zeit im Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zugegeben, worauf die Säure in feinen, rein weissen, glänzenden Krystallen ausfällt. Die Form der Krystallchen ist charakteristisch. Sie bestehen aus Platten mit schief abgeschnittenen Enden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus Wasser umkrystallisiert. Sie krystallisiert ohne Krystall-Wasser.

Analyse:

0,2000 g Subs.: 0,1655 g AgCl

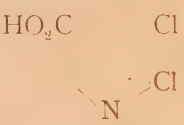
Ber. $C_6H_4O_3NCl$: Cl 20,46
Gef. 20,47

Schmelzpunkt 308° unter Gasentwickelung. Sie wird ziemlich schwer von Eisessig und Alkohol aufgenommen und noch schwerer von den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln —

etwa in der Ordnung Aceton, Essigester, Aether, Chloroform und Benzol.

Eine etwa 10prozentige Lösung des Natriumsalzes der Säure giebt Niederschläge mit wässerigen Lösungen der Salze der meisten gewöhnlichen Metalle. Die Ag-, Cu-, Pb- und Fe-Salze fallen sofort als amorphe Fällungen aus. Die Ca-, Ba-, Zn- und Mg-Verbindungen scheiden sich allmählich in krystallinischem Zustand aus.

2 3 Dichlorpyridin-5-carbonsäure.



Je 5 g getrocknete Chlorpyridoncarbonsäure wird mit frisch destilliertem Phosphoroxychlorid benetzt, in ein Oelbad bei 100° gestellt und 15 g gepulvertes Phosphorpentachlorid nach und nach dazu gegeben. Jeder Zugabe folgt eine lebhafte Gasentwickelung, bis der grösste Teil des Pentachlorids eingetragen ist. Nachdem alles hinzugefügt ist, lässt man die Temperatur während 10 Minuten bis zu 120° steigen und dann giesst man das Gemisch nach dem Abkühlen portionenweise in etwa 300 ccm Wasser. Zwischen jeder Zugabe wird tüchtig gerührt, bis das Phosphoroxychlorid grösstenteils verschwunden ist. Nachdem das Produkt fest geworden ist, wird es abfiltriert, und da es noch viel Säurechlorid enthält, welches nur sehr langsam durch Wasser zersetzt wird, wird es mit Sodalösung behandelt, bis es ganz in Lösung gegangen ist. Jetzt fällt man die Säure durch Ansäuern aus und krystallisiert sie aus heissem Wasser um. Da sich die Säure sehr langsam in Wasser löst, verfährt man am besten in der Weise, dass man sie in der minimalen Menge Alkohol löst und sie in so viel kochendes Wasser giesst, dass auf je 1 g Säure 25 g Wasser kommen. Beim Abkühlen scheidet sich die

Substanz in der Form von einer Masse von langen feinen Nadeln aus, die die ganze Flüssigkeit füllen.

Um die völlig reine Säure zu erhalten, krystallisiert man sie nochmals aus verdünntem Alkohol um.

Die Säure krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser, welches sie beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuo verliert.

Analyse:

0,1471 g lufttrockene Substanz verlor 0,0124 g H_2O
0,1794 „ Subs. (trocken): 0,2489 CO_2 0,0282 H_2O
0,1887 „ „ „ 12,8 ccm N (24,5°, 734 mm)

Ber:	$C_6H_3O_2NCl_2$:	C	37,50	H	1,56	N 7,29	H_2O 9,37
Gef.			37,84		1,74	7,32	9,21

Die Substanz schmilzt bei 162—163°. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton, ziemlich schwer in kaltem Benzol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin. Eine etwa 10prozentige Lösung des Natriumsalzes der Säure liefert amorphe Fällungen mit Lösungen von Ag-, Cu-, Pt- und Fe-Salzen und allmählich ausfallende, krystallinische Niederschläge mit Ca- und Zn-Salzen. Mit Mg-Salzen entsteht kein Niederschlag. Das Bleisalz ist charakteristisch; es löst sich in heissem Wasser auf und scheidet sich beim Kühlen in schönen federförmigen Krystallaggregaten aus.

Erhitzt man die trockene Säure über ihren Schmelzpunkt, so fängt sie bei 170° an sich zu zersetzen unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und unter Bildung einer durchsichtigen Masse. Löst man diese in Eisessig auf, verdünnt mit Wasser, und kocht bis auf ein kleines Volumen ein, so scheiden sich Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich durch den Schmelzpunkt [1]) und durch die Thatsache, dass dieser nicht durch Beimengung von der reinen Chlorpyridonsäure erniedrigt wird, mit Chlorpyridonsäure identifizieren lassen.

[1]) 308°. Schmelzpunkt der Chlorpyridoncarbonsäure 308°.

3 Chlorpyridin-5-carbonsäure.

Je 5 g Dichlornikotinsäure wird mit 5 g Jodkalium, 2 g rotem Phosphor und 30 ccm Jodwasserstoff (Siedep. 127°) 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht[1]).

Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, filtriert und ein paarmal auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, vorsichtig mit schwefliger Säure entfärbt und die noch vorhandene Jodwasserstoffsäure grösstenteils mit Natronlauge neutralisiert, worauf die Säure krystallinisch ausfällt. Die Ausbeute ist ungefähr 85 Prozent der Theorie. Die Verbindung wird am besten aus Wasser umkrystallisiert. Sie scheidet sich in Aggregaten von prismatischen Nadeln aus, die kein Krystallwasser enthalten.

Analyse:

0,2328 g Subs.:	0,3884 g CO_2	0.0538 g H_2O	
0,2149 „ „	17,0 ccm N (15°, 746 mm)		
0,2044 „ „	0,1853 g AgCl		
Ber. $C_6H_4O_2NCl$:	C 45,71	H 2,54	N 8,89 Cl 22,54
Gef.	45,50	2,57	9,09 22,43

Die Substanz schmilzt bei 170—171°. Sie kann bei sehr vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen sublimiert werden.

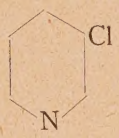
Sie ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Eisessig, Aceton und Essigester. Von Aether und Chloroform wird sie schwer aufgenommen, sehr schwer von Benzol.

Eine etwa 10prozentige Lösung des Natriumsalzes der Säure liefert amorphe Niederschläge mit Silber-, Kupfer-, Zink-,

[1]) Vergl. Besthorn und Byvanck, Ber. **31**, 801.

Quecksilber- und Eisensalzen. Die Fällung mit Bleisalzen löst sich in viel heissem Wasser auf und krystallisiert beim Kühlen in kleinen, kugelförmigen, strahligen Massen aus. Mit Calciumsalzen bildet sich ein langsam auskrystallisierender Niederschlag. Mit Magnesiumsalzen bleibt die Lösung klar.

3 Chlorpyridin.



Zur Darstellung des chlornikotinsauren Silbers, welches das Ausgangsmaterial für diese Verbindung bildet, wurde eine heisse Lösung von Chlornikotinsäure in der äquivalenten Menge Soda mit überschüssiger, wässeriger Silbernitratlösung versetzt. Das Salz fiel als rein weisser, voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und auf Thon gestrichen wurde. Er wurde dann zuerst an einem warmen Ort, später im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Das scharf getrocknete Salz wurde in einem kurzen Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom vorsichtig von vorn nach hinten erhitzt. Das Destillat, das aus Chlorpyridin und etwas Chlornikotinsäure bestand, erstarrte in der Vorlage. Es wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge behandelt, um die Säure zu entfernen, und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Aether wurde abdestilliert und das zurückbleibende Chlorpyridin fraktioniert. Es ging grösstenteils zwischen 147—149° über: eine kleine Menge hochsiedende Substanz blieb im Fraktionierkolben zurück und erstarrte beim Abkühlen krystallinisch. Ausbeute ca. 3 g aus 13 g Säure. Es stellte eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die wie Pyridin, aber etwas weniger unangenehm roch.

Analyse:

0,2591 g Subs.: 27,9 ccm N (14,4°, 728 mm)

Ber. C_5H_4NCl: N 12,33

Gef. 12,10

Das Chlorplatinat wurde durch Versetzen einer ziemlich konzentrierten Lösung der Base in Salzsäure mit Platinchlorid dargestellt. Es schied sich langsam als rotgelbe Krystalle aus, die aus Salzsäure und etwas Platinchlorid umkrystallisiert wurden.

Taucht man die Substanz in das bereits auf 170° erhitzte Bad und erhitzt langsam, so schmilzt sie ziemlich scharf unter Zersetzung bei 174—175°. Erhitzt man aber auf die übliche Weise, so schmilzt sie unscharf bei 166°. Nach Hantsch ist der Schmelzpunkt des β-Chlorpyridinchlorplatinates 168°[1]).

Untersuchung der Festigkeit des Chlors in dem Chlorpyridin.

Das Chlorpyridin wurde mit einer Auflösung von Natrium in der zehnfachen Menge Methylalkohols 44 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt.

Ein mittelst Silbernitrat auf abgespaltenes Chlor gemachte Probe zeigte, dass die Menge derselben sehr klein war.

Die Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr nach Pyridin roch. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und konzentriert — zuerst im Vacuum auf dem Wasserbad, schliesslich im Vacuumexsiccator über Natronkalk (weil das Chlorpyridin beim Eindampfen seiner Salzsäurelösungen in offener Schale sich leicht verflüchtigt).

Die stark eingeengte krystallhaltige Flüssigkeit musste nun das Chlorhydrat entweder von β-Chlorpyridin oder von γ-Methoxypyridin enthalten. Da das letztere beim Erhitzen

[1]) Ber. 22, 2835. Vergl. Epstein, Ber. 20, 163, Anm., über den Schmelzpunkt der Platindoppelsalze.

mit Jodwasserstoffsäure das feste γ-Oxypyridin liefert[1]), wurde Krystalle und Flüssigkeit mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. 1,19) in ein Rohr gespült, zusammengeschmolzen und 60 Stunden auf 100° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde zu einem kleinen Volumen eingedampft und im Vacuumexsiccator über Natronkalk gelassen. Das Produkt stellte nach Zugabe von wenig Wasser ein braunes Oel dar, das, vorsichtig mit schwefliger Säure versetzt, eine fast farblose Lösung lieferte. Diese wurde mit Soda alkalisch gemacht und destilliert, bis das Destillat nicht mehr nach Pyridin roch. Ein farbloses Oel ging mit dem Wasserdampf über. Das aus Wasser und Oel bestehende Destillat wurde noch einmal destilliert, wobei ein grosser Teil des Wassers entfernt wurde.

Das Oel, dessen Menge der des angewandten Chlorpyridins fast gleich war, bewies sich als jodfrei. Es wurde in sein Chlorplatinat umgewandelt, und dieses liess sich mit dem Chlorplatinat des β-Chlorpyridins identifizieren. Es schmolz nämlich bei 170—171° und nach der Beimengung eines gleichen Teils des β-Chlorpyridinchlorplatinats bei 172—173° (Schmelzpunkt des reinen β-Chlorpyridinchlorplatinats 174° bis 175°).

Ferner lieferte die Analyse ein mit der Formel $(C_5H_4NCl \cdot HCl)_2PtCl$ stimmendes Ergebnis.

0,1046 g Subs.: 0,0318 g Pt

Ber. Pt 30,6

Gef. 30,4

Das Chlor in diesem Chlorpyridin ist also so fest gebunden, dass es von Natriummethylat bei 100° fast ganz unangegriffen bleibt.

[1]) Lieben und Haitinger, Monatsh. 6, 322.